

AN 1999-615774 [53] WPIDS

DNC C1999-179831 [53]

TI Grease composition for roller bearings - contains base oil, thickening agents, inorganic fillers having specified average particle size and zinc di:thiocarbamate

DC A97; E19; H07

IN ISO K; KOIZUMI H; NAKA M; YOKOUCHI A

PA (NSEI-C) NIPPON SEIKO KK; (NSEI-C) NSK LTD

CYC 2

PI JP 11269478 A 19991005 (199953)\* JA 12[2]

US 6352961 B1 20020305 (200224) EN

ADT JP 11269478 A JP 1998-74406 19980323; US 6352961 B1 US 1999-270515 19990317

PRAI JP 1998-74406 19980323

IPCR C10M0101-00 [I,C]; C10M0101-02 [I,A]; C10M0105-00 [I,C]; C10M0105-06 [I,A]; C10M0107-00 [I,C]; C10M0107-06 [I,A]; C10M0125-00 [I,C]; C10M0125-30 [I,A]; C10M0135-00 [I,C]; C10M0135-18 [I,A]; C10M0169-00 [I,A]; C10M0169-00 [I,C]; C10M0169-06 [I,A]; C10N0010-04 [N,A]; C10N0030-06 [N,A]; C10N0040-02 [N,A]; C10N0050-10 [N,A]

EPC C10M0169-06; F16C0033-66

ICO M10M0201:00; M10M0201:04; M10M0201:041; M10M0201:041T; M10M0201:042; M10M0201:042T; M10M0201:06T; M10M0201:061; M10M0201:061T; M10M0201:062; M10M0201:062T; M10M0201:063; M10M0201:065; M10M0201:065T; M10M0201:066; M10M0201:066T; M10M0201:08T; M10M0201:085T; M10M0201:086T; M10M0201:087T; M10M0201:10T; M10M0201:102; M10M0201:102T; M10M0201:103; M10M0201:16; M10M0201:18; M10M0205:02; M10M0207:04; M10M0207:125; M10M0207:129; M10M0215:00T; M10M0215:02T; M10M0215:08T; M10M0215:10T; M10M0215:102; M10M0215:102T; M10M0215:12T; M10M0215:22T; M10M0215:227T; M10M0219:066; M10M0219:068; M10M0290:02; M10M0290:04; M10N0210:01; M10N0210:02; M10N0210:04; M10N0240:02

NCL NCLM 508/155.000

NCLS 508/364.000; 508/552.000

AB JP 11269478 A UPAB: 20050523

A grease compsn., for roller bearings, contains: (A) base oil; (B) thickening agents; (C) inorganic fillers having average particle size of up to 2 microns; and (D) Zn dithiocarbamate.

ADVANTAGE - The grease compsn. has good lubricating performance and provides bearings with high peeling resistance.

MC CPI: A12-W02; E05-L03D; H07-C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269478

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 1 0 M 169/00

C 1 0 M 169/00

101/02

101/02

105/06

105/06

107/06

107/06

125/30

125/30

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-74406

(22) 出願日

平成10年(1998)3月23日

(71) 出願人 000004204

日本精工株式会社

東京都品川区大崎1丁目6番3号

(72) 発明者 磯 賢一

神奈川県藤沢市鶴沼神明一丁目5番50号

日本精工株式会社内

(72) 発明者 横内 敦

神奈川県藤沢市鶴沼神明一丁目5番50号

日本精工株式会社内

(72) 発明者 小泉 秀樹

神奈川県藤沢市鶴沼神明一丁目5番50号

日本精工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

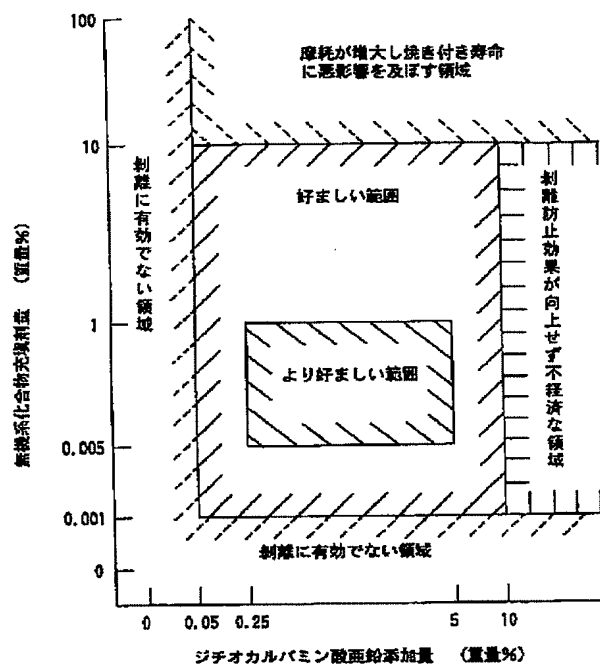
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転がり軸受用グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 潤滑性能は勿論のこと、従来よりも優れた耐剥離性能を備えたグリース組成物を提供する。

【解決手段】 基油と、増ちょう剤と、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の無機系化合物充填剤とジチオカルバミン酸亜鉛とを含有することを特徴とする転がり軸受用グリース組成物。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基油と、増ちょう剤と、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の無機系化合物充填剤とジチオカルバミン酸亜鉛とを含有することを特徴とする転がり軸受用グリース組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、転がり軸受用グリース組成物に関し、特に、オルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、電動ファンモータ、水ポンプ等の自動車電装部品やエンジン補機等に組み込まれる転がり軸受に好適な耐剥離性能を向上させた転がり軸受用グリース組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車エンジンの各種動力装置の回転箇所、例えば、オルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、電動ファンモータ、水ポンプ等の自動車電装部品やエンジン補機には、一般に転がり軸受が使用されており、その潤滑には主としてグリースが使用されている。

【0003】また、自動車は小型軽量化を目的としたFF車の普及により、さらには居住空間拡大の要望により、エンジンルーム空間の減少を余儀なくされ、前記に挙げたような電装部品・エンジン補機の小型軽量化がよりいっそう進められている。加えて、前記各部品にも高性能、高出力化がますます求められている。しかし、小型化により、出力の低下は避けられず、例えばオルタネータやカーエアコン用電磁クラッチでは、高速化することにより出力の低下分を補っており、それに伴って中間プーリも同様に高速化されている。さらに、静粛化向上の要望により、エンジンルームの密閉化が進み、それに伴ってエンジンルーム内の温度も大幅に上昇してきており、前記各部品は高温に耐え得ることも必要となっている。

【0004】一方、自動車用転がり軸受に使用されているグリースには、従来より軸受潤滑寿命が長いこと、グリース漏れが少ないこと、低温性能に優れていること、さび止め性能に優れること、軸受音響性能に優れること等、主として潤滑性に関する要求がなされてきている。しかし、前述したような高速化や高性能化に伴い、転がり軸受の軌道面には高荷重が周期的に加わり、それにより軸受転走面に早期に剥離が発生するという新たな問題が生じてきており、それを防止するためのグリースの開発も行われている。このような早期剥離の防止を目的とした高速転がり軸受用長寿命グリースとして、例えば特開平5-98280号、特開平5-194979号および特開平5-263091号各公報には、増ちょう剤として末端基が芳香族炭化水素主体のジウレア化合物を用いたグリース組成物が開示されている。

【0005】

2

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のグリース組成物は増ちょう剤を選定することにより耐剥離性能の向上を図っているが、増ちょう剤の選定だけでは自ずと限界があり、さらなる耐剥離性能の向上の要求には応え得るものではない。本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、潤滑性能は勿論のこと、従来よりも優れた耐剥離性能を備えたグリース組成物を提供することにある。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】本発明者等は、剥離が発生する機構に関して研究を重ねた結果、剥離は軸受の共振等による負荷の増加と、外輪が変形することによって発生する曲げ応力との相乗作用によって起こり、これに対してグリースによる軸受剥離寿命の延長は、転動体と軌道面とに十分保持されたグリース膜がダンピング効果を示し、その結果共振時の振動レベルや最大転動体荷重が軽減されることによるものと考察した（NSKテクニカルジャーナル、No. 656、1ページ、'93）。そして、グリース膜のダンピング効果を増大させることにより、剥離防止効果を向上させることができることに着目し、さらなる研究を重ねた結果、グリース膜の形成能力を大きくし、衝撃荷重に対するダンピング効果を増大させるためには、増ちょう剤が形成するゲル構造を強化すればよく、そのための手段として、無機系化合物充填剤と特定の有機亜鉛化合物を併用することが効果的であることを見出した。

20 【0007】本発明は、このような知見に基づくものである。すなわち、上記の目的は、本発明の基油と、増ちょう剤と、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の無機系化合物充填剤と、ジチオカルバミン酸亜鉛とを含有することを特徴とする転がり軸受用グリース組成物により達成される。

【0008】

30 【発明の実施の形態】以下、本発明の転がり軸受用グリース組成物に関してより詳細に説明する。

【無機系化合物充填剤】

（種類）上述の通り、増ちょう剤が形成するゲル構造を補強する材料となればよく、特に制約はない。望ましくは、それ自身増ちょう剤効果を示す化合物であれば補強効果はより大きい。具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{PZT}$ 、 $\text{ZnO}$ 等の金属酸化物、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の金属水酸化物、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 等の金属炭酸化合物またはこれらの水和物や $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{TiAlN}$ 等の金属窒化物、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{WC}$ 等の金属炭化物、ベントナイト、スメクタイト、雲母等の（合成）粘土鉱物、ダイヤモンド等からなる粒子を挙げることができる。また、 $\text{MoS}_2$ 、グラファイト、 $\text{BN}$ 、 $\text{WS}_2$ 等の固体潤滑剤からなる粒子を挙げることができる。さらに、後述される基油や増ちょう剤との親和性を改善するために、その表面を親油性に改質し

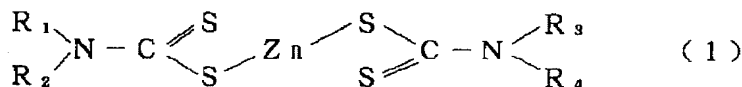
50

(3)

3

たものを用いても良い。上記に挙げた無機化合物の中では、それ自身増ちょう剤作用を備える金属酸化物や粘土鉱物からなる粒子が好ましい。

【0009】(粒子径) 上記無機系化合物充填剤の粒径は、転がり軸受に封入して使用された際に支障を来さない程度の粒径である。転がり軸受では、一般に2 $\mu$ mを越える粒子は異物(ゴミ)として作用し、さらに固い粒子の場合には軸受軌道面や転動体表面の摩耗を促進して軸受の早期損傷の原因となる。また、軸受音響特性を悪くする場合もある。従って、平均粒径で2 $\mu$ mを越える場合には、この2 $\mu$ mより大径の粒子の割合が高くなり、好ましくない。さらに、軸受潤滑寿命を考慮すれば、用いる粒子径が基油の油膜よりも小さいことが望ましく、実使用上における軸受使用条件下での油膜の厚さは約0.2 $\mu$ mであることから、より好ましくは0.2 $\mu$ m以下の粒径が望ましい。従って、本発明の転がり軸受用グリース組成物において、無機系化合物充填剤の平均粒径は2 $\mu$ m以下、特に0.2 $\mu$ m以下であることが\*



【0013】上記(1)式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>はそれぞれ個別に炭素数1～18、好ましくは炭素数1～13、より好ましくは炭素数3～8の炭化水素基を示している。炭化水素基としてはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基等が挙げられるが、アルキル基の場合は特に優れた早期剥離防止効果が得られる。好ましいジチオカルバミン酸亜鉛として具体的には、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジペンチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘプチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジノニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジデシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジウンデシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジドデシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジトリデシルジチオカルバミン酸亜鉛、およびこれらの混合物等を挙げることができる。

【0014】(濃度) 上記ジチオカルバミン酸亜鉛の好ましい含有量は、グリース全量に対して0.05～10重量%である。なお、ジチオカルバミン酸亜鉛は鉱油や灯油等によって希釈された形で市販されている場合もあるが、この場合は上記含有量はその有効成分の含有量を意味する。含有量がこれより少ないと、剥離防止効果が十分でなく早期に剥離寿命に至るおそれがあり、これよ

4

\*好ましい。また、形状は球形に近いほど好ましいが、上記の平均粒径内であれば、多面体(立方体や直方体)や極端には針状でも構わない。

【0010】(濃度) 上記無機系化合物充填剤の含有量は、グリース全量に対して0.001重量%(1ppm)～10重量%が望ましい。これより少ないと増ちょう剤が形成するゲル構造の補強効果が十分得られないし、これより多いと前記充填剤の粒子数が多過ぎ、摩耗が増大して焼付き寿命に悪影響を及ぼすことが懸念される。さらに、補強効果をより確かにし、焼付き寿命への悪影響を考慮するなら、0.005～1重量%が望ましい。

【0011】〔ジチオカルバミン酸亜鉛〕

(種類) 剥離防止効果をさらに向上させる性能を持つものであればよく、特に制約はないが、具体的には下記

(1) 式で示される化合物が挙げられる。

【0012】

〔化1〕

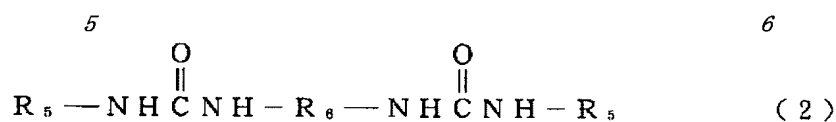
り多く含有しても剥離防止効果がそれ以上向上せず、不経済であるためそれぞれ好ましくない。さらに、剥離寿命の延長を確かにし、潤滑寿命を考慮するなら、グリース全量に対して0.25～5重量%が望ましい。

【0015】〔増ちょう剤〕ゲル構造を形成し、基油をゲル構造中に保持する能力があれば、特に制約はない。例えば、Li、Na等からなる金属石けん、Li、Na、Ba、Ca等から選択される複合金属石けん等の金属石けん類、ベントン、シリカゲル、ウレア化合物、ウレア、ウレタン化合物、ウレタン化合物等の非石けん類を適宜選択して使用できるが、グリースの耐熱性を考慮すると、ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ウレタン化合物または、これらの混合物が好ましい。このウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ウレタン化合物としては、具体的にはジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物、ポリウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物またはこれらの混合物が挙げられ、これらの中でもジウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物またはこれらの混合物がより好ましい。さらに好ましくは、以下の一般式(2)～(4)に示すようなジウレア化合物を配合することが望ましい。

【0016】

〔化2〕

(4)



【0017】式中、R<sub>5</sub> は炭素数6～12の芳香族環含有炭化水素基、R<sub>6</sub> は炭素数6～15の2価の芳香族環含有炭化水素基、R<sub>7</sub> はシクロヘキシル基または炭素数7～12のアルキルシクロヘキシル基を示す。上記のジウレア化合物は、R<sub>6</sub> 成分となるジイソシアネート1モルに対して、R<sub>5</sub> またはR<sub>7</sub> 成分となるモノアミンを合計で2モル反応させることにより得られるが、その際一般式(2)～(4)に示す化合物の混合物として得られる。このジウレア化合物の混合物において、R<sub>5</sub> およびR<sub>7</sub> の総数に占めるR<sub>5</sub> の数の割合、すなわち(R<sub>5</sub> のモル数/(R<sub>5</sub> のモル数+R<sub>7</sub> のモル数))の値は0.

10～0.95が望ましく、さらに好ましくはR<sub>5</sub> の数\*

\*の割合は0.20～0.85が望ましい。この値が0.10未満であると十分なグリース漏洩性が得られず、0.95を超えると流動性が低くなるために焼付く恐れがある。

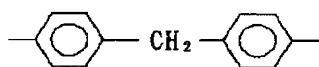
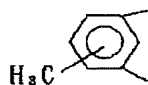
【0018】また、R<sub>5</sub> の具体例として、例えばトルイル基、キシリル基、β-フェニル基、t-ブチルフェニル基、ドデシルフェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基などが挙げられる。R<sub>6</sub> の具体例として、例えば以下に例示する基などが特に好ましく用いられる。

【0019】

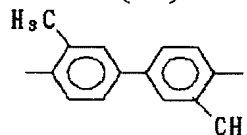
【化3】

(イ)

(ロ)



(ハ)



【0020】また、R<sub>7</sub> の具体例として、例えばシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、1-メチル-3-プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ペンチルメチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、などが挙げられ、特にシクロヘキシル基または炭素数7～8のアルキルシクロヘキシル基、

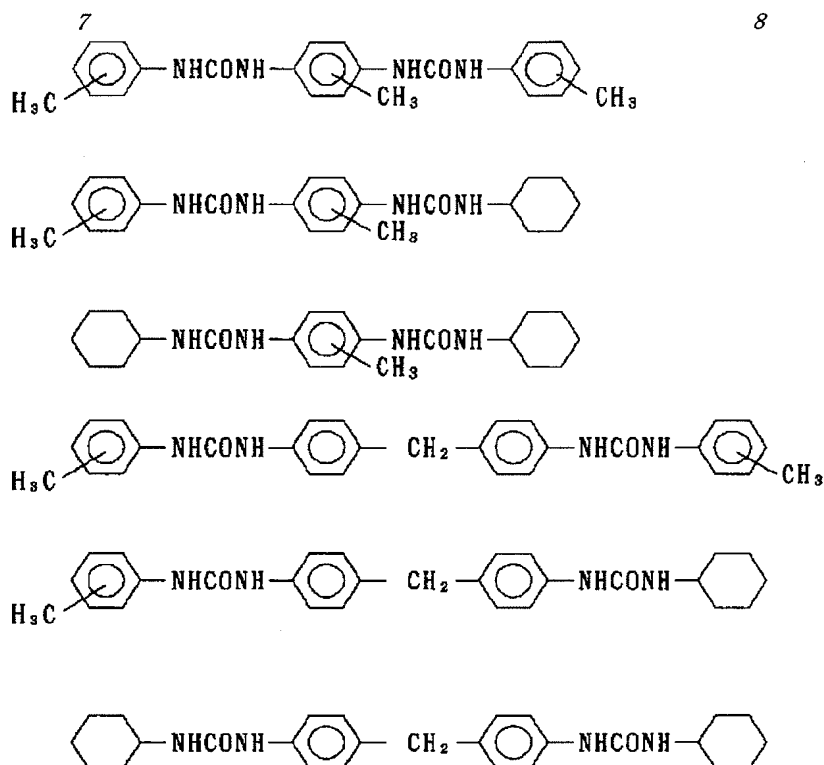
例えばメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基などが好ましい。

【0021】上記一般式(2)、(3)および(4)で表されるジウレア化合物の具体例として、例えば以下に例示する化合物などを特に好ましく用いることができる。

【0022】

【化4】

(5)



【0023】(濃度) 上記増ちょう剤の含有量は、グリース全量に対して9～38重量%、好ましくは13～30重量%である。増ちょう剤の含有量が9重量%未満の場合は、ゲル化能が不足して十分な硬さが得られず、またグリース漏れも多くなる。一方、38重量%を超える場合は、高温・高速での耐久寿命が著しく悪くなる。

【0024】〔基油〕使用される基油は特に限定されず、通常潤滑油の基油として使用されている油は全て使用することができる。低温流動性不足による低温起動時の異音発生や、高温で油膜が形成され難いために起こる焼付きを避けるために、40℃における動粘度が、好ましくは10～400mm<sup>2</sup>/sec、より好ましくは20～250mm<sup>2</sup>/sec、さらに好ましくは40～150mm<sup>2</sup>/secである基油が望ましい。

【0025】具体例としては、鉱油系、合成油系または天然油系の潤滑油などが挙げられる。前記鉱油系潤滑油としては、鉱油を減圧蒸留、油剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、硫酸洗浄、白土精製、水素化精製等を、適宜組み合わせることで精製したものを用いることができる。

【0026】前記合成油系潤滑基油としては、脂肪族系炭化水素油、芳香族系炭化水素油、エステル系油、エーテル系油等が挙げられる。前記脂肪族系炭化水素油としては、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、ポリブテン、ポリイソブチレン、1-デセンオリゴマー、1-デセンとエチレンコオリゴマーなどとのポリ- $\alpha$ -オレフィン、またはこれらの水素化合物などが挙げられる。

【0027】前記芳香族系炭化水素油としては、モノア

ルキルベンゼン、ジアルキルベンゼンなどのアルキルベンゼン、あるいはモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン、ポリアルキルナフタレンなどのアルキルナフタレンなどが挙げられる。前記エステル系油としては、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジトリデシルグルタレート、メチル・アセチルシノレートなどのジエステル油、あるいはトリオクチルトリメリテート、トリデシルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテートなどの芳香族エステル油、さらにはトリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンベラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールベラルゴネートなどのポリオールエステル油、さらにはまた、多価アルコールと二塩基酸・一塩基酸の混合脂肪酸とのオリゴエステルであるコンプレックスエステル油などが挙げられる。

【0028】前記エーテル系油としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリプロピレングリコールモノエーテルなどのポリグリコール、あるいはモノアルキルトリフェニルエーテル、アルキルジフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、ペンタフェニルエーテル、テトラフェニルエーテル、モノアルキルテトラフェニルエーテル、ジアルキルテトラフェニルエーテルなどのフェニルエーテル油などが挙げられる。

【0029】その他の合成潤滑油系基油としてはトリクレジルフォスフェート、シリコン油、パーフルオロア

30

40

50

(6)

9

ルキルエーテルなどが挙げられる。前記天然油系潤滑油としては、牛脂、豚脂、大豆油、菜種油、米ぬか油、ヤシ油、パーム油、パーム核油などの油脂系油、またはこれらの水素化物が挙げられる。

【0030】これらの基油は、単独または混合物として用いることができ、上述した好ましい動粘度に調整される。

【0031】〔その他添加剤〕本発明の転がり軸受用グリース組成物には、さらに性能を高めるために必要に応じて公知の添加剤を含有することもできる。この添加剤としては例えば、金属石けん、ベントン、シリカゲルなどのゲル化剤；アミン系、フェノール系、イオウ系、ジチオリン酸亜鉛などの酸化防止剤；塩素系、イオウ系、リン系、ジチオリン酸亜鉛、有機モリブデンなどの極圧剤；脂肪酸、動植物油などの油性剤；石油スルフォネート、ジノニルナフタレンスルフォネート、ソルビタンエステルなどのさび止め剤；ベンゾトリアゾール、亜硝酸ソーダなどの金属不活性剤；ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリスチレンなどの粘度指数向上剤などが挙げられ、これらを単独または2種以上組み合わせて添加することができる。この際、添加剤などの添加量は、本発明の所望の目的を達成できれば特に限定されるものではないが、グリース全量に対して20重量%以下含有させることができる。

【0032】〔製法〕本発明の転がり軸受用グリース組成物を調製する方法には特に制約はない。しかし、一般的には基油中で増ちょう剤を反応させて得られる。無機系化合物充填剤とジチオカルバミン酸亜鉛は、前記の反応時に所定量を配合することが好ましい。また、予め増ちょう剤でグリース組成物を得た後、無機系化合物充填剤とジチオカルバミン酸亜鉛を混合して得ることも可能である。ただし、ニーダやロールミル等で無機系化合物充填剤とジチオカルバミン酸亜鉛を添加した後十分攪拌し、均一分散させる必要がある。この処理を行う時には、加熱するものも有効である。なお、上記製法において、無機系化合物充填剤およびジチオカルバミン酸亜鉛以外の添加剤は、無機系化合物充填剤およびジチオカルバミン酸亜鉛と同時に添加することが工程上好ましい。

【0033】

【実施例】以下に、実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

10

（グリースの調製）本実施例および比較例で用いた増ちょう剤、基油、無機系化合物充填剤、ジチオカルバミン酸亜鉛の各組成、種類を表1～表4に示す。表1においてTDIはトリレンジイソシアネート、MDIは4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの略であり、ウレア化合物は表中のジイソシアネート1モルに対して表中のモノアミンを合計で2モル反応させたものである。また、表3中の無機系化合物充填剤の平均粒径は、それぞれ種類1(MgO)は50nm、種類2(MgO)は200nm、種類3( $Al_2O_3$ )は13nmである。そして、増ちょう剤、無機系化合物充填剤、ジチオカルバミン酸亜鉛および基油の種類または量を表5に示す如く変えてグリース組成物を作成した。なお、配合量は、増ちょう剤、無機系化合物充填剤、ジチオカルバミン酸亜鉛および基油の総量を920gとし、これにアミン系酸化防止剤50gおよびスルフォネート系錆止め剤30gを加えて総量1000gのグリース組成物とした。具体的な作成工程は以下の通りである。すなわち、ジイソシアネートを混合した基油とモノアミンを混合した基油とを反応させ、攪拌加熱して得られた半固体状物に、予め基油に溶解したアミン系酸化防止剤を加えて十分攪拌し、徐冷後にスルフォネート系錆止め剤を加え、ロールミルに通すことでベースグリースを得た。そして、このベースグリースに表5に示す如く、無機系化合物充填剤およびジチオカルバミン酸亜鉛を所定量添加して更に十分に混練してグリース組成物を得た。

【0034】（急加減速試験）上記のグリース組成物について、耐剥離性能を評価するために以下に示す試験を行い、その結果を表5に示した。すなわち、上記の各試験グリース組成物を2.36g封入した単列深溝玉軸受（内径φ17mm、外径φ47mm、幅14mm）をオルタネータに組み込み、エンジン回転数1000～6000rpm（軸受回転数2400～13300rpm）の繰り返し、室温雰囲気下、プーリ荷重160kgfの条件で軸受を連続回転させ、軸受外輪転走面に剥離が生じて振動が発生した時に試験を終了し、それまでの時間を測定した。結果は、比較例1のグリース組成物による運転時間を1とし、各実施例および他の比較例のグリース組成物による運転時間を相対値でもって評価した。

【0035】

【表1】

(7)

11

12

表1 増ちょう剤

増ちょう剤組成		配合1	配合2	配合3	配合4	配合5	配合6	配合7	配合8
ジソシアレート	TDI		1.0			1.0		1.0	
	MDI	1.0		1.0	1.0		1.0		1.0
モノアミン	p-トルイジン	1.0	1.7		1.9	0.2		2.0	
	アニリン			0.4					
	シクロヘキシルアミン	1.0	0.3	1.6	0.1	1.8	2.0		1.0
	ステアリルアミン								1.0

【0036】

\* \* 【表2】

表2 基油の種類

種類	組 成	基油動粘度 mm <sup>2</sup> /sec. 40°C
種類1	ポリ $\alpha$ オレフィン	50
種類2	ジアルキルジフェニルエーテル	100

【0037】

※ ※ 【表3】

表3 無機系化合物充填剤

種類	組成	商品名	製造元
種類1	MgO	高純度超微粒子マグネシア500A	宇部マテリアルズ株式会社
種類2	MgO	高純度超微粒子マグネシア2000A	宇部マテリアルズ株式会社
種類3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminum oxide C	日本エロソル 株式会社

【0038】

★ ★ 【表4】

表4 ジチオカルバミン酸亜鉛

種類	成 分	構 造	比率
種類1	ジカルバミン酸亜鉛	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{C} = \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{S} \end{array} \text{--- Zn ---} \begin{array}{c} \text{S} \quad \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \quad \text{R} \end{array}$ (R:炭素数3~8のアルキル基)	50重量%
	希釈油	鉱油系潤滑油	50重量%

【0039】

【表5】



(8)

13

14

表 5

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
増ちょう剤組成	配合 1	配合 2	配合 3	配合 4	配合 5	配合 6	配合 7	配合 8
増ちょう剤量 (重量%)	20	30	13	9	38	20	29	15
基油種類	種類 1	種類 2	種類 1	種類 2	種類 1	種類 2	種類 1	種類 1
無機系化合物充填剤	種類 2	種類 1	種類 1	種類 3	種類 1	種類 1	種類 2	種類 1
無機系化合物 充填剤量 (重量%)	3	0.005	1	10	0.001	3	0.005	3
ジメチルジシロキサン 量 (重量%)	1	0.25	5	10	0.05	1	0.05	2
混和ちょう度	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2
急加減速試験 (比較例 1 = 1)	25	20	22	16	18*	14	13*	12

\* : 実施例 5, 実施例 7 は、はくりが発生する前に焼付きを生じたため試験を中止させたものがあつた。

【0040】

【表6】

(9)

15

表 5 (つづき)

16

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
増ちょう剤組成	配合 8	配合 1	配合 2	配合 3	配合 8
増ちょう剤量 (重量%)	1 5	2 0	3 0	1 3	1 5
基油種類	種類 1	種類 1	種類 2	種類 1	種類 1
無機系化合物充填剤	—	—	種類 1	—	種類 1
無機系化合物 充填剤量 (重量%)	—	—	0.005	—	1
ジチオカルバミン酸亜鉛量 (重量%)	—	—	—	0.25	—
混和ちょう度	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2
急加減速試験 (比較例 1 = 1)	1	3	4	3	3

【0041】表5から明らかなように、実施例のグリース組成物は、無機系化合物充填剤及びジチオカルバミン酸亜鉛を含有することにより、これらを全く含有しない、あるいは何れか一方のみを含有するグリース組成物に比べて、剥離に至るまでの時間が格段に長く、耐剥離性能に優れることがわかる。

【0042】また、上記急加減速試験による本発明の剥離防止に必要なジチオカルバミン酸亜鉛濃度と、増ちょう剤が形成するゲル構造を補強するために添加する無機系化合物充填剤 (平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{MgO}$  を使用) との量的関係から、剥離防止に有効な範囲及び焼付き寿命を生じる範囲に関して図1に示した。これによれば、ジチオカルバミン酸亜鉛添加量  $0.05 \sim 1.0$  重量%と、無機系化合物充填剤量  $0.001 \sim 1.0$  重量%とで囲まれる範囲が、剥離及び焼付きを生じない範囲であり (寿命比較による)、この範囲の中でもジチオカルバミン酸亜鉛添加量  $0.25 \sim 5$  重量%と、無機系化合物充填剤量  $0.005 \sim 1.0$  重量%とで囲まれる範囲がより好ましい範囲として示すことができる。

【0043】同じく上記急加減速試験から、好ましい増ちょう剤 (ジウレア) 組成とその添加量とから軸受の剥離や焼付きの関係を求め、図2に示した。図2において、縦軸はジウレア化合物の増ちょう剤の一例として  $R_5$  及び  $R_7$  の総数に占める  $R_5$  の割合 ( $R_5 / (R_5 + R_7)$ ) を示し、グリースの流動性を意味している。こ

の値が大きくなるとグリースの流動性が乏しくなり、焼付きを生じ易く、この値が小さいと流動性が高くなり、グリース漏れを生じ易くなる。横軸は、ゲル構造を形成する増ちょう剤 (例: ウレア) の量である。これによれば、増ちょう剤量  $9 \sim 38$  重量%と、 $R_5 / (R_5 + R_7)$  比  $0.1 \sim 0.95$  とで囲まれる範囲が、剥離や焼付きの不具合の解消には好ましく、特に増ちょう剤量  $13 \sim 30$  重量%と、 $R_5 / (R_5 + R_7)$  比  $0.2 \sim 0.85$  とで囲まれる範囲が、適正なゲル化と流動性により軸受の耐久寿命を向上させることを示している。

【0044】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、耐剥離性能に極めて優れた転がり軸受用グリース組成物を得ることができ、特にオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、電動ファンモータ、水ポンプ等の自動車電装部品やエンジン補機に組み込まれる転がり軸受に好適に使用できる。

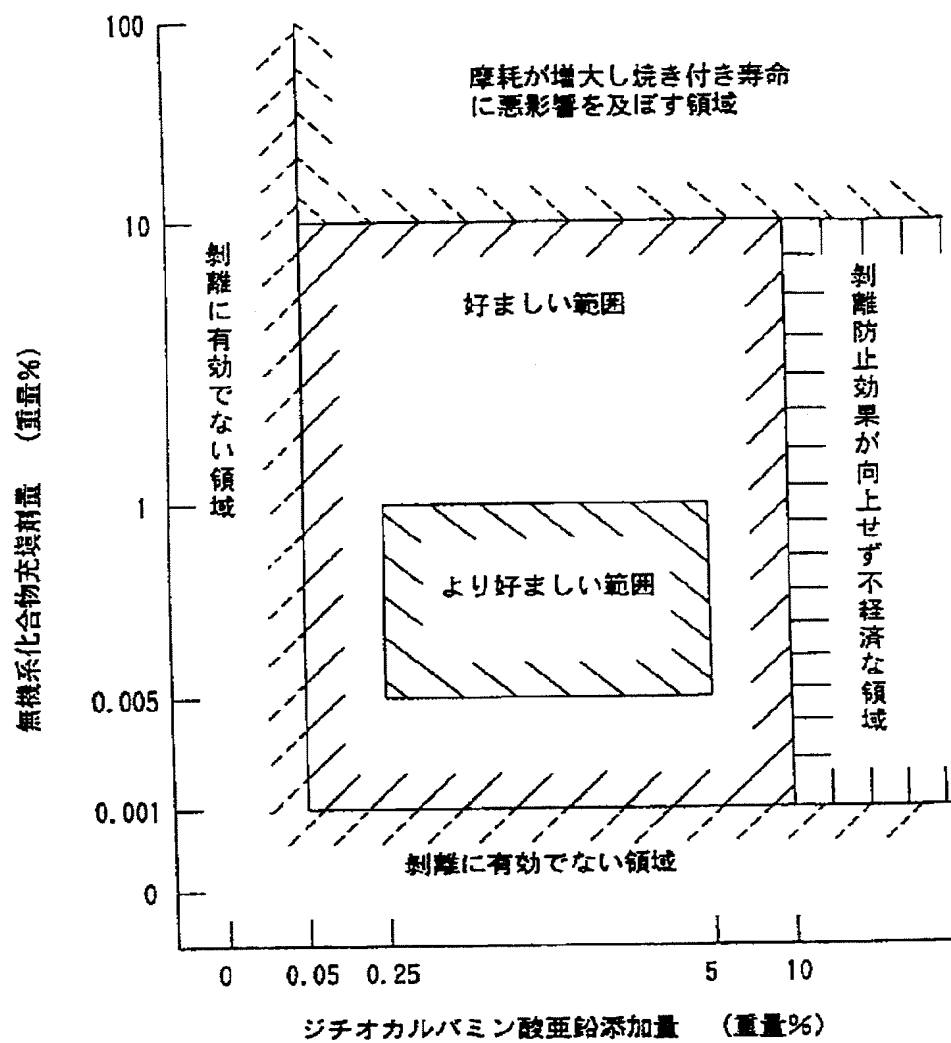
【図面の簡単な説明】

【図1】ジチオカルバミン酸亜鉛濃度と無機系化合物充填剤の添加量との関係を示すグラフであり、剥離防止及び焼付き寿命に効果的な範囲を示す図である。

【図2】増ちょう剤量と、ジウレアの  $R_5$  及び  $R_7$  の総数に占める  $R_5$  の割合との関係を示すグラフであり、剥離防止及び焼付き寿命に効果的な範囲を示す図である。

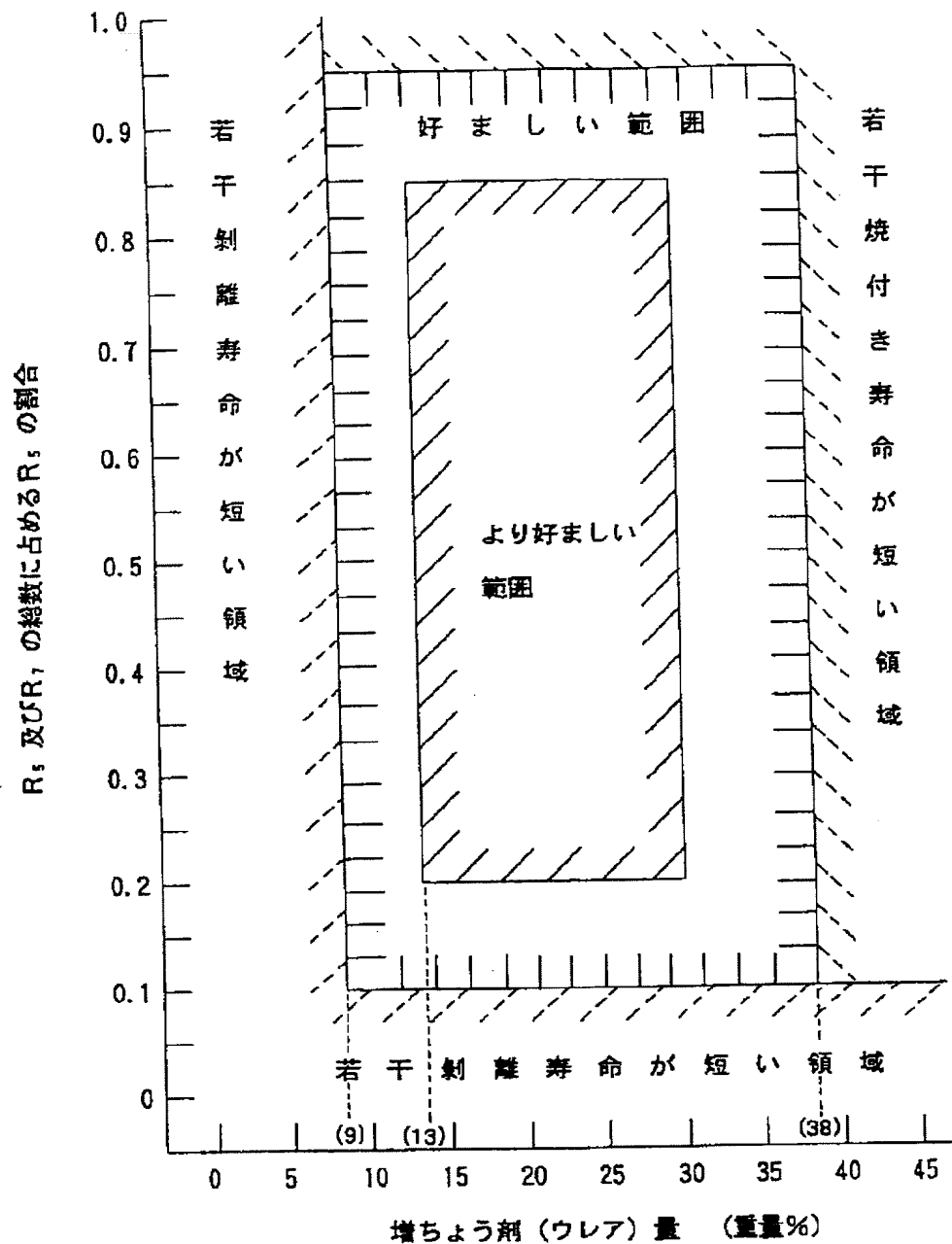
(10)

【図1】



(11)

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
 C10M 135/18  
 // C10N 10:04  
 30:06  
 40:02

識別記号

FI  
 C10M 135/18

(12)

50:10

(72) 発明者 中 道治  
神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号  
日本精工株式会社内